

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月5日 (05.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/011690 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 14/34, C04B 35/56
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009096
- (22) 国際出願日: 2003年7月17日 (17.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-221652 2002年7月30日 (30.07.2002) JP
特願2003-170984 2003年6月16日 (16.06.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8340 東京都中央区京橋1丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 熊谷 祥 (KUMAGAI, Sho) [JP/JP]; 〒187-0031 東京都小平市小川東町3丁目3番6-306号 Tokyo (JP). 小高 文雄 (ODAKA, Fumio) [JP/JP]; 〒352-0035 埼玉県新座市栗原6丁目7番10号 Saitama (JP). 遠藤 茂樹 (ENDO, Shigeki) [JP/JP]; 〒359-0024 埼玉県所沢市下安松1045-2-203 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SPUTTERING TARGET

(54) 発明の名称: スパッタリングターゲット

(57) Abstract: A sputtering target which is formed from a material comprising silicon carbide and silicon, and has a volume percentage of silicon carbide of 50 to 70 %, wherein the volume percentage of silicon carbide is represented by the formula: volume percentage of silicon carbide (%) = total volume of silicon carbide / (total volume of silicon carbide + total volume of silicon) X 100. The sputtering target allows the adjustment over a widened range of the refractive index of the resultant coating layer through the control of the flow rate of an oxygen gas or a nitrogen gas or the control of the electric power to be infused.

(57) 要約: 炭化ケイ素とケイ素を含有する材料から形成され、かつ炭化ケイ素の体積比率 (%) = 炭化ケイ素の全体積 / (炭化ケイ素の全体積 + ケイ素の全体積) × 100とした場合の炭化ケイ素の体積比率が50%~70%であるスパッタリングターゲット。酸素ガスもしくは窒素ガスの流量の制御又は投入電力の制御により被覆層の屈折率を広い範囲で調整可能なスパッタリングターゲットが提供される。



WO 2004/011690 A1

明 細 書

スパッタリングターゲット

5 技術分野

本発明は、スパッタリングターゲットに関する。さらに詳しくは基材の被覆層の屈折率を広い範囲で調整可能とするスパッタリングターゲットに関する。

背景技術

10 高純度炭化ケイ素からなるスパッタリングターゲットが知られているが、スパッタリング装置に導入する酸素ガス、窒素ガスの流量を制御したり、投入電力を制御しても、波長633nmにおける屈折率を1.4から3.5の範囲に調整するのが限界であった（例えば、特許文献1：特開平11-61394号公報参照。）。

15 一方、高純度ケイ素からなるスパッタリングターゲットが知られているが、その電気抵抗が $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることから、高周波電源（AC）装置を用いなければスパッタリングを行えないという経済的不利益があった。

そのため、酸素ガスもしくは窒素ガスの流量を制御することにより、又は投入電力を制御することにより被覆層の屈折率を広い範囲で調整可能なスパッタ
20 リングターゲットが求められていた。また、直流電源（DC）装置によるスパッタリングを可能とする、電気抵抗が $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ のスパッタリングターゲットが求められていた。

発明の開示

25 本発明者らは鋭意研究した結果、スパッタリングターゲットを炭化ケイ素とケイ素を含有する材料で形成することで前記課題が解決することを見出した。

即ち、本発明は以下の記載事項に関する。

<1> 炭化ケイ素とケイ素を含有する材料から形成され、かつ炭化ケイ素の

体積比率 (%) = 炭化ケイ素の全体積 / (炭化ケイ素の全体積 + ケイ素の全体積) × 100とした場合の炭化ケイ素の体積比率が50%~70%であるスパッタリングターゲット。

5 <2> 炭化ケイ素の体積比率が55%~65%である前記<1>に記載のスパッタリングターゲット。

<3> 前記炭化ケイ素とケイ素を含有する材料は反応焼結法で作製されたものである前記<1>又は<2>に記載のスパッタリングターゲット。

<4> 前記ケイ素に含まれる不純物の重量比率が0.01%以下である前記<1>~<3>のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

10

発明を実施するための好ましい形態

以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

まず、本発明のスパッタリングターゲットの製造に用いられる成分について説明する。

15 (炭化ケイ素粉末)

本発明に用いられる炭化ケイ素粉末として、 α 型、 β 型、非晶質あるいはこれらの混合物等が挙げられる。また、高純度の炭化ケイ素焼結体を得るためには、原料の炭化ケイ素粉末として、高純度の炭化ケイ素粉末を用いることが好ましい。

20 この β 型炭化ケイ素粉末のグレードには特に制限はなく、例えば、一般に市販されている β 型炭化ケイ素を用いることができる。

炭化ケイ素粉末としては、最頻粒1.7~2.7 μ mの炭化ケイ素粉末と、最頻粒10.5~21.5 μ mの炭化ケイ素粉末とを混合したものを用いることができる。

25 高純度の炭化ケイ素粉末は、例えば、少なくとも1種以上のケイ素化合物を含むケイ素源と、少なくとも1種以上の加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源と、重合又は架橋触媒と、を溶媒中で溶解し、乾燥した後得られた粉末を非酸化性雰囲気下で焼成する工程により得ることができる。

- 前記ケイ素化合物を含むケイ素源（以下、「ケイ素源」という。）として、液状のものと固体のものとを併用することができるが、少なくとも1種は液状のものから選ばれなくてはならない。液状のものとしては、アルコキシシラン（モノー、ジー、トリー、テトラー）及びテトラアルコキシシランの重合体が
- 5 用いられる。アルコキシシランの中ではテトラアルコキシシランが好適に用いられ、具体的には、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が挙げられるが、ハンドリングの点からは、エトキシシランが好ましい。また、テトラアルコキシシランの重合体としては、重合度が2～15程度の低分子量重合体（オリゴマー）及びさらに重合度が高いケイ酸ポリマーで液状のものが挙げられる。これらと併用可能な固体状のものとしては、酸化ケイ素が挙げられる。前記反応焼結法において酸化ケイ素とは、SiO₂の他、シリカゲル（コロイド状超微細シリカ含有液、内部にOH基やアルコキシル基を含む）、二酸化ケイ素（シリカゲル、微細シリカ、石英粉末）等を含む。これらケイ素源は、単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。
- 15 これらケイ素源の中でも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉末シリカとの混合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20 ppm以下であることが好ましく、5 ppm以下であることがさらに好ましい。
- 20 前記加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源（以下、適宜「炭素源」と称する。）としては液状のもの他、液状のものと固体のものとを併用することができ、残炭率が高く、かつ触媒もしくは加熱により重合又は架橋する有機化合物、具体的には、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、ポリビニルアルコール等の樹脂のモノマーやプレモノマーが好ましく、その他、セルロース、蔗糖、ピッチ、タール等の液状物が挙げられ、特に
- 25 レゾール型フェノール樹脂が好ましい。これら炭素源は、単独で用いてもよいし、2以上併用してもよい。また、その純度は目安により適宜制御選択可能であるが、特に高純度の炭化ケイ素粉体が必要な場合には、各金属を5 ppm以

上含有していない有機化合物を用いることが望ましい。

高純度の炭化ケイ素粉末の製造に用いられる重合及び架橋触媒としては、炭素源に応じて適宜選択でき、炭素源がフェノール樹脂やフラン樹脂の場合、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、硫酸等の酸類が挙げられる。これらの中でも、トルエンスルホン酸が好適に用いられる。

前記反応焼結法に使用される原料粉末である高純度炭化ケイ素粉末を製造する工程における、炭素とケイ素の比（以下、 C/Si 比と略記）は、混合物を $1000^{\circ}C$ にて炭化して得られる炭化物中間体を、元素分析することにより定義される。化学量論的には、 C/Si 比が3.0の時に生成炭化ケイ素中の遊離炭素が0%となるはずであるが、実際には同時に生成する SiO ガスの揮散により低 C/Si 比において遊離炭素が発生する。この生成炭化ケイ素粉末中の遊離炭素量が焼結体等の製造用途に適当でない量にならないように予め配合を決定することが重要である。通常、1気圧近傍で $1600^{\circ}C$ 以上での焼成では、 C/Si 比を2.0~2.5にすると遊離炭素を抑制することができ、この範囲を好適に用いることができる。 C/Si 比を2.55以上にすると遊離炭素が顕著に増加するが、この遊離炭素は粒成長を抑制する効果を持つため、粒子形成の目的に応じて適宜選択しても良い。但し、雰囲気圧力を低圧又は高圧とする場合は、純粋な炭化ケイ素を得るための C/Si 比は変動するので、この場合は必ずしも前記 C/Si 比の範囲に限定するものではない。

前記反応焼結法において、ケイ素源と加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源とを、溶媒中に溶解し、乾燥して粉末を得るために、ケイ素源と該有機化合物を含む炭素源との混合物を硬化して粉末とすることも必要に応じて行われる。硬化の方法としては、加熱により架橋する方法、硬化触媒により硬化する方法、電子線や放射線による方法が挙げられる。硬化触媒としては、炭素源に応じて適宜選択できるが、フェノール樹脂やフラン樹脂の場合には、トルエンスルホン酸、トルエンカルボン酸、酢酸、しゅう酸、塩酸、硫酸、マレイン酸等の酸類、ヘキサミン等のアミン類等を用いる。これらの混合触媒を溶媒に、溶解又は分散させて混合させる。溶媒としては、低級アルコール（例

えばエチルアルコール等)、エチルエーテル、アセトン等が挙げられる。

ケイ素源と加熱により炭素を生成する有機化合物を含む炭素源とを、溶媒中に溶解し、乾燥した粉末は、加熱炭化される。これは窒素又はアルゴン等の非酸化性雰囲気中 800℃～1000℃にて30分～120分間、該粉末を加熱
5 することにより行われる。

さらに、この炭化物をアルゴン等の非酸化雰囲気中 1350℃～2000℃で加熱することにより炭化ケイ素が生成する。焼成温度と時間は希望する粒径等の特性に応じて適宜選択するが、より効率的な生成のためには 1600℃～1900℃での焼成が好ましい。

10 また、より高純度の炭化ケイ素粉末を必要とするときには、前述の焼成時に 2000℃～2100℃にて5～20分間加熱処理を施すことにより不純物をさらに除去できる。

以上より、特に高純度の炭化ケイ素粉末を得る方法としては、本願出願人が先に出願した特開平9-48605号の単結晶の製造方法に記載の原料粉末の
15 製造方法、即ち、高純度のテトラアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン重合体から選択される1種以上をケイ素源とし、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物を炭素源とし、これらを均質に混合して得られた混合物を非酸化性雰囲気下において加熱焼成して炭化ケイ素粉末を得る炭化ケイ素生成工程と、得られた炭化ケイ素粉末を、1700℃以上2000℃未満の温度に保持
20 し、該温度の保持中に、2000℃～2100℃の温度において5～20分間にわたり加熱する処理を少なくとも1回行う後処理工程とを含み、前記2工程を行うことにより、各不純物元素の含有量が0.5ppm以下である炭化ケイ素粉末を得ること、を特徴とする高純度炭化ケイ素粉末の製造方法等を利用することができる。この様にして得られた炭化ケイ素粉末は、大きさが不均一で
25 あるため、解粉、分級により前記粒度に適合するように処理する。

炭化ケイ素粉末を製造する工程において窒素を導入する場合は、まずケイ素源と、炭素源と、窒素源からなる有機物質と、重合又は架橋触媒と、を均質に混合するが、前述の如く、フェノール樹脂等の炭素源と、ヘキサメチレンテ

ラミン等の窒素源からなる有機物質と、トルエンスルホン酸等の重合又は架橋触媒とを、エタノール等の溶媒に溶解する際に、テトラエトキシシランのオリゴマー等のケイ素源と十分に混合することが好ましい。

(炭素源)

- 5 炭素源として用いられる物質は、加熱により炭素を生成する高純度有機化合物であるが、炭素源となる有機化合物は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。加熱により炭素を生成する有機化合物としては導電性が付与されているものが好ましく、具体的には、残炭率の高いフェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂やグルコース等の単糖類、蔗糖等の少糖類、
- 10 セルロース、デンプン等の多糖類などの各種糖類が挙げられる。これらは炭化ケイ素粉末と均質に混合するという目的から、常温で液状のもの、溶媒に溶解するもの、熱可塑性あるいは熱融解性のように加熱することにより軟化するものあるいは液状となるものが主に用いられるが、なかでも、得られる成形体の強度の高いフェノール樹脂、特に、レゾール型フェノール樹脂が好適に使用
- 15 される。

(ケイ素源)

- ケイ素源としては、高純度のテトラアルコキシシラン、その重合体、酸化ケイ素から選択される1種以上を用いる。本発明において、酸化ケイ素とは、二酸化ケイ素、一酸化ケイ素を包含するものとする。ケイ素源としては、具体的
- 20 には、テトラエトキシシランに代表されるアルコキシシラン、その低分子量重合体（オリゴマー）、及び、さらに重合度が高いケイ酸ポリマー等や、シリカゾル、微粉体シリカ等の酸化ケイ素化合物が挙げられる。アルコキシシランとしては、メトキシシラン、エトキシシラン、プロポキシシラン、ブトキシシラン等が例示され、なかでも、ハンドリング性の観点から、エトキシシランが好
- 25 ましく用いられる。

ここでオリゴマーとは重合度2～15程度の重合体を指す。これらケイ素源のなかでも、均質性やハンドリング性が良好な観点から、テトラエトキシシランのオリゴマー及びテトラエトキシシランのオリゴマーと微粉体シリカとの混

合物等が好適である。また、これらのケイ素源は高純度の物質が用いられ、初期の不純物含有量が20 ppm以下であることが好ましく、5 ppm以下であることがさらに好ましい。また、前記Siに含まれる不純物の重量比率が0.01%以下であることが好ましい。

5 (炭化ケイ素の体積比率)

本発明のスパッタリングターゲットは、炭化ケイ素の体積比率(%) = 炭化ケイ素の全体積 / (炭化ケイ素の全体積 + ケイ素の全体積) × 100とした場合に、炭化ケイ素を50~70%、好ましくは55~65%含むものである。

前記炭化ケイ素の体積比率とする方法としては、スラリー調製工程において、
10 粒径が異なる少なくとも2種以上の炭化ケイ素粉末を所定の混合比で混合する方法が挙げられる。具体的には、直径2.3 μmの炭化ケイ素粉末 / 直径16.4 μmの炭化ケイ素粉末 (体積比) = 50 / 50で混合することにより、体積比率50%の炭化ケイ素焼結体を得ることができる。また、直径2.3 μm
15 の炭化ケイ素粉末 / 直径16.4 μmの炭化ケイ素粉末 (体積比) = 70 / 30で混合することにより、体積比率70%の炭化ケイ素焼結体を得ることができる。

このような構成とすることで体積抵抗が低く、しかも、被覆層の屈折率を広範囲で設定することができるスパッタリングターゲットが得られることとなる。

20 (スパッタリングターゲットの製造方法)

続いて、反応焼結法を用いたスパッタリングターゲットの製造方法について、好ましい1実施態様を挙げて説明する。

本発明にかかるスパッタリングターゲットの製造方法の好ましい1実施態様は、(1) 炭化ケイ素粉末と、炭素源とを溶媒中に溶解、分散し、スラリー状
25 の混合粉体を製造する工程と、(2) 得られた混合粉体を成形型に流し込み乾燥させてグリーン体を得る工程と、(3) 得られたグリーン体を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下1200~1800℃で仮焼して仮焼体を得る工程と、
(4) 得られた仮焼体に毛細管現象により溶融した金属シリコンを含浸させ、

前記仮焼体中の遊離炭素と毛細管現象により前記仮焼体中に吸い上げられたシリコンとを反応させることにより炭化ケイ素体を得る工程と、を有する。以下、前記スパッタリングターゲットの製造方法について各工程毎に詳細に説明する。

5 (1) スラリー状の混合粉体を製造する工程について

スラリー状の混合粉体は、炭化ケイ素粉末と、炭素源と、所望により有機バインダーや消泡剤を溶媒中に溶解又は分散することにより製造される。溶解、分散時に、十分に攪拌混合することにより、グリーン体中に均一に気孔を分散させることができる。

10 この場合、炭化ケイ素の体積比率が50%の炭化ケイ素焼結体は、直径2.3 μm の炭化ケイ素粉末/直径16.4 μm の炭化ケイ素粉末(体積比) = 50/50で混合することにより得られる。また、炭化ケイ素の体積比率が70%の炭化ケイ素焼結体は、直径2.3 μm の炭化ケイ素粉末/直径16.4 μm の炭化ケイ素粉末(体積比) = 70/30で混合することにより得られる。

15 前記溶媒としては、水、エチルアルコール等の低級アルコール類やエチルエーテル、アセトン等が挙げられる。溶媒は不純物の含有量が低いものを使用することが好ましい。

また、炭化ケイ素粉末からスラリー状の混合粉体を製造する際に、有機バインダーを添加してもよい。有機バインダーとしては、解膠剤、粉体粘着剤等が
20 挙げられ、解膠剤としては、導電性を付与する効果をさらに上げる点で窒素系の化合物が好ましく、例えばアンモニア、ポリアクリル酸アンモニウム塩等が好適に用いられる。粉体粘着剤としては、ポリビニルアルコールウレタン樹脂(例えば水溶性ポリウレタン)等が好適に用いられる。

また、その他、消泡剤を添加してもよい。消泡剤としては、シリコーン消泡
25 剤等が挙げられる。

前記攪拌混合は、公知の攪拌混合手段、例えば、ミキサー、遊星ボールミルなどによって行うことができる。攪拌混合は、6~48時間、特に、12~24時間に渡って行うことが好ましい。

(2) グリーン体を得る工程について

スラリー状の混合粉体を型に流しこみ成形するには、一般的に鑄込み成形が好適に用いられる。スラリー状の混合粉体を鑄込み成形時の成形型に流し込み、放置、脱型した後、40～60℃の温度条件下で加熱乾燥又は自然乾燥して
5 溶媒を除去することにより、規定寸法のグリーン体を得ることができる。

本発明において、「グリーン体」とは、スラリー状の混合粉体から溶媒を除去して得られる、多くの気孔が内在する反応焼結前の炭化ケイ素成形体を意味する。

(3) 仮焼体を得る工程について

10 高い曲げ強度を有するスパッタリングターゲットを得るためには、焼成前にグリーン体を仮焼することが好ましい。この仮焼き工程により、乾燥だけでは除去しきれなかった微量の水分、及び解膠剤、バインダー等の有機成分を完全に除去することができる。

仮焼きの温度は1200～1800℃、好ましくは1500～1800℃で
15 ある。1200℃未満であると、グリーン体中の炭化ケイ素粉体間の接触が十分に促進されず接触強度が不足し取扱いが不便となり、また、1800℃を超えると、グリーン体中の炭化ケイ素粉体の粒成長が著しくなり、その後の熔融高純度シリコンの浸透が不十分となる。

前記仮焼の昇温速度は、800℃までは1～3℃/minが好ましく、80
20 0℃から最高温度までは5～8℃/minが好ましいが、グリーン体の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。

前記仮焼の最高温度保持時間は、10～120分が好ましく、20～60分がより好ましいが、グリーン体の形状、大きさ等を考慮して適宜決定するのがよい。

25 前記仮焼は、酸化防止の観点から真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で行うことが好適である。

この仮焼きにより、室温における曲げ強度が300MPa以上の焼結体を得ることができる。また、複雑な形状でもクラック、ひび割れ等の欠陥のない焼

結体を得ることが可能となる。

本発明において、「仮焼体」とは、前記グリーン体を仮焼することにより得られる、気孔や不純物が取り除かれた反応焼結前の炭化ケイ素成形体を意味する。

(4) 炭化ケイ素焼結体を得る工程について

- 5 前記工程を経て製造された仮焼体を、真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気下、高純度金属シリコンの融点以上、具体的には1450～1700℃迄加熱して溶融した高純度金属シリコン中に浸漬する。仮焼体を溶融金属シリコン中に浸漬することにより、液状になったシリコンが、毛細管現象により仮焼体中の気孔に浸透し、このシリコンと仮焼体中の遊離炭素とが反応する。この反応により炭化ケイ素が生成し、仮焼体中の気孔が生成された炭化ケイ素によって充填される。

- シリコンと遊離炭素との反応は、炭化ケイ素粉末を製造する工程で示したように1420～2000℃程度で起こるので、1450～1700℃迄加熱された溶融高純度金属シリコンが、焼結体中に浸透した段階で、遊離炭素との反応が進行する。

- また、仮焼体を溶融金属シリコン中に浸漬する時間は、特に限定されず、大きさや、仮焼体中の遊離炭素の量により適宜決定する。高純度金属シリコンは、1450～1700℃迄、好ましくは、1550～1650℃迄加熱して溶融させるが、この溶融温度が1450℃未満では高純度金属シリコンの粘性が上昇するため毛細管現象により仮焼体に浸透しなくなり、また1700℃を超えると蒸発が著しくなり炉体等に損傷を与えてしまう。

高純度金属シリコンとしては、粉末、顆粒、塊状の金属シリコンが等が挙げられ、2～5mmの塊状の金属シリコンが好適に用いられる。本発明において、高純度とは、不純物の含有量が1ppm未満のものを意味する。

- 25 前記のように仮焼体中に含まれる遊離炭素とシリコンとを反応させて、生成した炭化ケイ素が仮焼体中の気孔を埋めることにより、高密度な、かつ良好な電気的特性を有するスパッタリングターゲットが得られる。

前記反応焼結法において、本発明の前記加熱条件を満たしうるものであれば

、特に製造装置等に制限はなく、公知の加熱炉内や反応装置を使用することができる。

本発明で得られるスパッタリングターゲットの不純物の総含有量は、5 p p m未満、好ましくは3 p p m未満、より好ましくは1 p p m未満であるが、半
5 導体工業分野への適用の観点からは、これらの化学的な分析による不純物含有量は参考値としての意味を有するに過ぎない。実用的には、不純物が均一に分布しているか、局所的に偏在しているかによっても評価が異なってくる。

(使用方法)

本発明のスパッタリングターゲットを用いて従来公知のスパッタリング方法
10 に従って基材にスパッタリングを行うことで基材に炭化ケイ素被覆層を設けることができる。

スパッタリング法により製造される炭化ケイ素質被覆層の光透過率、屈折率、光反射率等の光特性は、スパッタリング時の投入電力と、酸素ガス又は窒素ガスの導入流量（該導入流量はゼロ（導入なし）であってもよい）と、スパッタ
15 リング時間（つまり炭化ケイ素質被覆層の形成厚み）と、によって制御することができる。

本発明のスパッタリングターゲットは後述するように導電性があるため直流電源（DC）装置を用いて、言い換えるとDCスパッタリング、DCマグネトロンスパッタリングを用いてスパッタリングを行うことができる。

20 成膜の基本条件として、到達真空圧は 3×10^{-4} Pa以下（さらに詳しくは 4×10^{-5} Pa $\sim 3 \times 10^{-4}$ Pa）であることが好ましい。また、成膜時真空圧は、Arガスの導入流量が10 c c mの時に 6.7×10^{-1} Pa（5 m t o r r）以下であることが好ましい。また、基板温度は室温であることが好ましい。

25 尚、基材としてはガラス、セラミックス等の無機材料、金属材料、PMMA、PET等の有機材料を用いることができる。

実施例

以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

<スパッタリングターゲットの調製>

5 (実施例1～3) PB-Rの調製

前記発明を実施するための好ましい形態の欄に記載した反応焼結法に従って、スラリー調製工程において直径2.3 μm の炭化ケイ素粉末／直径16.4 μm の炭化ケイ素粉末（体積比）＝50／50で混合することにより、炭化ケイ素の体積比率が70％である炭化ケイ素とケイ素の複合体からなるスパッタリングターゲット（以下、「PB-R」ともいう。）を調製した。

尚、炭化ケイ素粉末の粒径は、分級機により分級した場合の最頻径とした。また、スパッタリングを行う際に直径100mm×5mm厚に成形したものをスパッタリングターゲットとして用いた。

(比較例1～3) PB-Sの調製

15 本出願人らが先に出願した出願明細書（特開平10—67565）の実施例1に開示されたホットプレス法に従って炭化ケイ素からなるスパッタリングターゲット（以下、「PB-S」ともいう。）を調製した。即ち、高純度炭化ケイ素粉末（平均粒径1.1 μm ：特願平7—241856号として出願した製造方法に準じて製造された不純物含有量5ppm以下の炭化ケイ素粉末：1.5重量％のシリカを含有）1410gと含水率20％の高純度液体レゾール型フェノール樹脂（熱分解後の残炭率50％）90gをエタノール2000gに溶解したもの、とを、遊星ボールミルで18時間攪拌し十分に混合した。その後、50～60℃に加温してエタノールを蒸発乾固させ、500 μm の篩にかけて均質な炭化ケイ素原料粉体を得た。この原料粉体1000gを金型に充填し

20

25 130℃で20分間プレスして成形体を得た。

この成形体を黒鉛製型に入れ、以下の条件でホットプレスを行った。ホットプレス装置としては、高周波誘導加熱式100tホットプレスを用いた。（焼結工程の条件） $10^{-5} \sim 10^{-4}$ torrの真空条件下で、室温から700℃まで

6時間かけて昇温し、5時間その温度に保持した。

真空条件下で、700℃～1200℃まで3時間で昇温し、さらに、1200℃～1500℃まで3時間で昇温し、1時間その温度に保持した。さらに500kgf/cm²の圧力で加圧し、アルゴン雰囲気下にて1500℃～2200℃まで3時間で昇温し、1時間その温度に保持した。

尚、スパッタリングを行う際に直径100mm×5mm厚に成形したものをスパッタリングターゲットとして用いた。

<スパッタリング方法>

以下の条件下でスパッタリングを行った。

10 スパッタリング装置：プレーナマグネトロンスパッタ装置（日本真空技術（株）製）、電源：直流（DC）、基材：ガラス板、前記ターゲット材と基板間距離：70mm、前記スパッタリング装置内の到達真空圧： 3×10^{-4} Pa以下、基板温度：室温、屈折率測定（実数部をn、虚数部をk）：エリプソメトリ（日本分光製）

15 （実施例1／比較例1）

投入電力量と屈折率との関係を見るべく、表1に示されるように供給ガス量を一定に保ちつつ、投入電力量を1000（W）、500（W）、100（W）に変化させてスパッタリングを行った。

表1

	ターゲット盤	供給ガス量(CCM)			投入電力量(W)
		Ar	N ₂	O ₂	
実施例1	PB-R	10	0	0	1000、500、100、
比較例1	PB-S	10	0	0	1000、500、100、

20

（実施例2、3／比較例2、3）

供給ガス（N₂、O₂）量と屈折率との関係を見るべく、表2に示されるようにArガスの供給量と投入電力量を一定に保ちつつ、N₂又はO₂量を変化させてスパッタリングを行った。

25

表2

		ターゲット盤	投入電力 量(W)	供給ガス量(CCM)		
				Ar	N ₂	O ₂
実施例	2	PB-R	500	10	0~6	0
	3	PB-R	500	10	0	0~6
比較例	2	PB-S	500	10	0~6	0
	3	PB-S	500	10	0	0~6

前記実施例1～3及び前記比較例1～3の測定光波長633nmにおけるガラス板に形成された被覆層の屈折率を表3にまとめて示す。尚、表中の屈折率の欄におけるnは実数部を示し、kは虚数部を示す。

表3

		ターゲット盤	投入電力 (W)	供給ガス量(CCM)			屈折率	
				Ar ₂	N ₂	O ₂	n	k
実施例	1	PB-R	500	10	0	0	4.14	0.50
				10	1	0	3.07	0.15
				10	2	0	2.62	0.06
				10	3	0	2.37	0.04
				10	4	0	2.26	0.04
				10	5	0	2.18	0.04
				10	6	0	2.13	0.03
	2	PB-R	500	10	0	0	4.14	0.50
				10	0	1	3.52	0.29
				10	0	2	2.51	0.07
				10	0	3	1.60	0.02
				10	0	4	1.40	0.01
				10	0	5	1.40	0.00
				10	0	6	1.41	0.00
	3	PB-R	1000 500 100	10	0	0	4.16	0.50
				10	0	0	4.14	0.50
				10	0	0	4.04	0.46
	比較例	1	PB-S	500	10	0	0	3.35
10					1	0	2.76	0.11
10					2	0	2.53	0.09
10					3	0	2.38	0.09
10					4	0	2.30	0.09
10					5	0	2.24	0.09
10					6	0	2.21	0.08
2		PB-S	500	10	0	0	3.35	0.25
				10	0	1	2.82	0.13
				10	0	2	2.03	0.06
				10	0	3	1.63	0.04
				10	0	4	1.45	0.01
				10	0	5	1.42	0.00
				10	0	6	1.40	0.00
3		PB-S	1000 500 100	10	0	0	3.36	0.24
				10	0	0	3.35	0.25
				10	0	0	3.33	0.26
備考		測定光波長: 633nm						

スパッタ膜の体積抵抗を調べるべく、前記のように調製したスパッタリングターゲットを表に示す条件でスパッタリングを行い、そしてガラス板に形成された被覆層の体積抵抗を調べた。実験条件と実験結果をまとめて表4に示す。

表4

ターゲット盤	Arガス導入流量 (ccm)	活性ガス導入流量 (ccm)	投入電力 (W)	測定時の印加電圧 (V)	体積抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
P B - R	10	0	100	10	1.7×10^2
P B - R	10	0	500	10	1.7×10^2
P B - R	10	0	1000	10	1.7×10^2
P B - R	10	N ₂ : 0.5	500	50	3.0×10^3
P B - R	10	O ₂ : 0.5	500	50	6.6×10^2
P B - S	10	0	100	10	3.7×10^1
P B - S	10	0	500	10	2.4×10^1
P B - S	10	0	1000	10	2.2×10^1
備考	測定装置 : Roresta-GP MCP-T600, ASPプローブ				

5 以上の実験結果より、本発明のスパッタリングターゲットを用いることで被覆層の屈折率を広範囲で設定できることが分かった。また本発明のスパッタリングターゲットは体積抵抗が低いことより直流電源 (DC) 装置を用いてスパッタリングを行えることが分かった。

前述したところが、この発明の好ましい実施態様であること、多くの変更及び修正をこの発明の精神と範囲とにそむくことなく実行できることは当業者によって了承されよう。

10 本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、特願 2002-221652 号 (出願日 2002 年 7 月 30 日) 及び特願 2003-170984 号 (出願日 2003 年 6 月 16 日) に基づく優先権主張を伴うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする。

15 産業上の利用可能性

本発明によれば、酸素ガスもしくは窒素ガスの流量を制御することにより、又は投入電力を制御することにより被覆層の屈折率を広い範囲で調整可能なスパッタリングターゲットが得られる。

20 また、本発明によれば、直流電源 (DC) 装置によるスパッタリングを可能とするスパッタリングターゲットが得られる。

請 求 の 範 囲

1. 炭化ケイ素とケイ素を含有する材料から形成され、かつ炭化ケイ素の体積比率（％）＝炭化ケイ素の全体積／（炭化ケイ素の全体積＋ケイ素の全体積）×１００とした場合の炭化ケイ素の体積比率が５０％～７０％であるスパッタリングターゲット。
2. 炭化ケイ素の体積比率が５５％～６５％である請求項１に記載のスパッタリングターゲット。
3. 前記炭化ケイ素とケイ素を含有する材料は反応焼結法で作製されたものである請求項１又は２に記載のスパッタリングターゲット。
4. 前記ケイ素に含まれる不純物の重量比率が０．０１％以下である請求項１～３のいずれか１項に記載のスパッタリングターゲット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C14/34, C04B35/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C14/00-14/58, C04B35/56-35/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L[IC=C23C-014/34 and silicon(w)carbide]
JOIS[SiC*TAGGET] (in Japanese)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6217969 B1 (Bridgestone Corp.), 17 April, 2001 (17.04.01), Column 1, lines 5 to 12; column 2, lines 23 to 31; column 4, lines 34 to 40; table 2; Claims & JP 11-61394 A Claims; Par. Nos. [0008], [0009], [0024], [0075], [0077]	1-4
Y	JP 5-339057 A (Bridgestone Corp.), 21 December, 1993 (21.12.93), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	1-4
Y	JP 2-111663 A (Eagle Kogyo Co., Ltd.), 24 April, 1990 (24.04.90), Claims; examples (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 October, 2003 (20.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09096

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 60-80295 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 08 May, 1985 (08.05.85), Claims; page 2, lower left column, lines 2 to 5 (Family: none)	1-4
A	JP 4-128369 A (Sumitomo Cement Co., Ltd.), 28 April, 1992 (28.04.92), Full descriptions (Family: none)	1-4
A	JP 8-183661 A (Kyocera Corp.), 16 July, 1996 (16.07.96), Full descriptions (Family: none)	1-4
A	JP 5-70230 A (Kabushiki Kaisha SI Tech), 23 March, 1993 (23.03.93), Full descriptions (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C14/34,
C04B35/56

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C14/00-14/58,
C04B35/56-35/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L [IC=C23C-014/34 and silicon(W)carbide]
JOIS [SiC*ターゲット]

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 6217969 B1 (Bridgestone Corporation) 2001. 04. 17, 第1欄第5-12行, 第2欄第23-31 行, 第4欄第34-40行, 表2, 特許請求の範囲 & JP 11-61394 A 特許請求の範囲, 段落番号8, 9, 24, 75, 77	1-4
Y	JP 5-339057 A (株式会社ブリヂストン) 1993. 12. 21, 特許請求の範囲, 段落番号14 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 10. 03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬良 聡機

4G

9046

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2-111663 A (イーグル工業株式会社) 1990.04.24, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
Y	J P 60-80295 A (住友電気工業株式会社) 1985.05.08, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第2-5行 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 4-128369 A (住友セメント株式会社) 1992.04.28, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 8-183661 A (京セラ株式会社) 1996.07.16, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 5-70230 A (株式会社エスアイテック) 1993.03.23, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-4